

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-258860

(43) 公開日 平成5年(1993)10月8日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 5 B 33/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全28頁)

(21) 出願番号 特願平5-52

(22) 出願日 平成5年(1993)1月4日

(31) 優先権主張番号 814553

(32) 優先日 1991年12月30日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 チン ワン タン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625,  
ロチェスター, パーク レーン 176

(72) 発明者 デビッド ジェイムス ウィリアムズ  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14450,  
フェアポート, チャプリス ドライブ 8

(74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

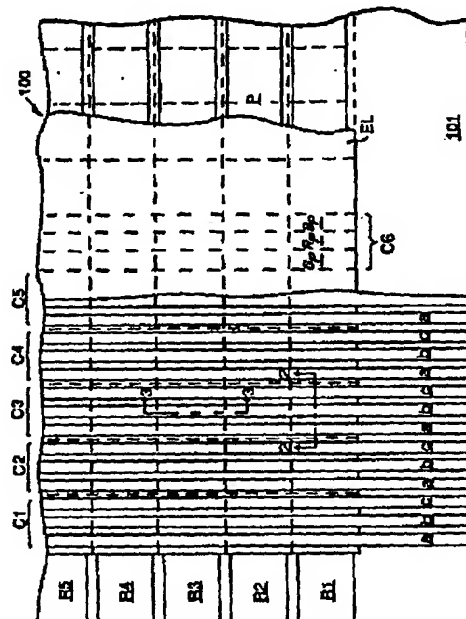
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光装置

(57) 【要約】

【目的】 有機エレクトロルミネセント多色画像表示装置を開示する。

【構成】 該装置は、交差しているファイル（行と列）で配置された複数の発光画素でできている画像表示配列を含有する。各画素は、光透過性第一電極と、その第一電極の上に重なっているエレクトロルミネセント媒体と、その上に重なっている第二電極とを有する。電極はX-Yアドレッシングパターンで画素を接続している。有機エレクトロルミネセント媒体はスペクトルの青色領域で発光する。各画素は、少なくとも二つの二次画素に分割されている。1組の平行ファイルの電極は横方向に間隔をあけて配置された少なくとも二つの素子に分割されている。該素子の各々は、同じファイル内の各画素の一つの二次画素の一部を接合し且つ形成している。エレクトロルミネセント媒体が発した光を吸収してより長波長で発光できる蛍光媒体は、第一電極手段から発せられた光を受けるように配置されている。蛍光媒体は、各画素の二次画素の一つだけに画定されている。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 交差している2組の平行ファイル内に配置された複数の発光画素から成る画像表示配列を含んで成る発光装置において；第一組の平行ファイル内の画素が行を形成し、また第二組の平行ファイル内の画素が列を形成しており；一方の組の平行ファイルの同じファイル内の各画素は、共通の光透過性第一電極手段を含有し、且つ該手段によって接合されており；一方の組の隣接ファイル内の第一電極手段は、横方向に間隔をあけて配置されており；有機エレクトロルミネセント媒体は該第一電極手段の上に重ねられており；残りの組の平行ファイルの同じファイル内の各画素は、該有機エレクトロルミネセント媒体上に配置された共通の第二電極手段を含有し、且つ該手段によって接合されており；残りの組の隣接ファイル内の第二電極手段は、該有機エレクトロルミネセント媒体上で横方向に間隔をあけて配置されており；該有機エレクトロルミネセント媒体は、スペクトルの青色領域において発光し、且つ480 nm未満の波長においてピーク発光を示し；各画素は少なくとも二つの二次画素に分割されており；特定の組の画素の各ファイルにおいて、前記第一電極手段及び前記第二電極手段の一方は、少なくとも二つの横方向に間隔をあけて配置された電極素子へ分割されており、その際、該電極素子の各々は同じファイル内の各画素の一つの二次画素の一部を接合し且つ形成しており；そして該有機エレクトロルミネセント媒体によって発せられた光を吸収し且つより長い波長で発光することができる蛍光媒体が、該第一電極手段を透過してきた該有機エレクトロルミネセント媒体からの発光を受光するように配置されており、その際、該蛍光媒体は、各画素の一つの二次画素だけに画定されている、多色画像表示が可能であることを特徴とする発光装置。

【請求項2】 交差している2組の平行ファイル内に配置された複数の発光画素から成る画像表示配列を含んで成る発光装置において；第一組の平行ファイル内の画素が行を形成し、また第二組の平行ファイル内の画素が列を形成しており；一方の組の平行ファイルの同じファイル内の各画素は、共通の光透過性第一電極手段を含有し、且つ該手段によって接合されており；一方の組の隣接ファイル内の第一電極手段は、横方向に間隔をあけて配置されており；有機エレクトロルミネセント媒体は該第一電極手段の上に重ねられており；残りの組の平行ファイルの同じファイル内の各画素は、該有機エレクトロルミネセント媒体上に配置された共通の第二電極手段を含有し、且つ該手段によって接合されており；残りの組の隣接ファイル内の第二電極手段は、該有機エレクトロルミネセント媒体上で横方向に間隔をあけて配置されており；該有機エレクトロルミネセント媒体は、スペクトルの青色領域において発光し、且つ480 nm未満の波長においてピーク発光を示し；各画素は少なくとも三つの二

2

次画素に分割されており；特定の組の画素の各ファイルにおいて、前記第一電極手段及び前記第二電極手段の一方は、少なくとも三つの横方向に間隔をあけて配置された電極素子へ分割されており、その際、該電極素子の各々は同じファイル内の各画素の一つの二次画素の一部を接合し且つ形成しており；該有機エレクトロルミネセント媒体によって発せられた光を吸収し且つ緑色光を発することができる一つの蛍光媒体が、該第一電極手段を透過してきた該有機エレクトロルミネセント媒体からの光を受光するように配置され、且つ1組の二次画素に画定されており；該有機エレクトロルミネセント媒体によって発せられた光を吸収し且つ赤色光を発することができる第二の蛍光媒体が、該第一電極手段を透過してきた該有機エレクトロルミネセント媒体からの光を受光するように配置され、且つ別の1組の二次画素に画定されており；そして1組の平行な壁が該第一電極手段と該有機エレクトロルミネセント媒体との間に差し挟まれており、その際、該壁は、該第二電極手段の隣接部分を分離する境界において横方向に配置されている、全色画像表示が可能であることを特徴とする発光装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機エレクトロルミネセント画像表示装置と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 Scozzafavaの欧州特許第 349,265号（1990年 1月 3日に欧州特許庁が公開した特許出願）明細書が有機エレクトロルミネセント画像表示装置とその製造方法について開示している。

【0003】 Scozzafavaは、横方向に間隔をあけて配置された一連の平行なインジウム錳酸化物の陽極ストリップを有するガラス基板について開示している。有機エレクトロルミネセント媒体がその陽極ストリップの上に重ねられている。その陽極ストリップに対して垂直に配向させ、また横方向に間隔をあけて配置させた平行な陰極ストリップが、陰極形成金属を連続層として付着させた後にパターニングすることによって、有機エレクトロルミネセント媒体の上に形成されている。陰極層を陰極ストリップへパターニングすることは、2-エトキシエタノール中のモノマー性ネガティブワーキングフォトリソの溶液をスピンコーティングすることによって行われている。そのフォトリソにUV放射線を像照射して架橋パターンを作製し、そして架橋されていないフォトリソを、その配列を2-エトキシエタノール中に2～3秒間浸漬することによって除去する。これにより未照射のフォトリソが取り除かれて、陰極層の領域が露出される。この露出された陰極層の領域を、100:1の水：硫酸溶液からなる酸性エッチング浴中に配列を浸漬することによって除去する。この手順によって陰

極ストリップを製作した後、その配列を水でリンスし、そして回転させて過剰の水分を除去する。

【0004】R. Mach 及びG. O. Mueller は、「Physics and Technology of Thin Film Electroluminescent Displays」(Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 305-323)において、無機発光材料を使用して構築した薄膜エレクトロルミネセント装置(TFELD)の物理学について検討している。図20には、パターン化された青色、緑色及び赤色発光性の無機層が二次画素を形成する全色画素構造体(10)が示されている。別の代わりの全色画素構造体は、青色、緑色及び赤色透過性の二次画素へパターン化された画素を含有するカラーフィルター配列と組み合わせて白色の無機発光体を使用している。

【0005】これらの装置及びその製造方法は、どれも比較的複雑であり、また厄介なものである。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】一態様において、本発明は、交差している2組の平行ファイルで配置されている複数の発光画素から成り、第一組の平行ファイル内の画素が行を形成し且つ第二組の平行ファイル内の画素が列を形成している画像表示配列を含んで成る発光装置に関する。一方の組の平行ファイルの同じファイル内の各画素は、共通の光透過性第一電極手段を含有し、且つそれによって接合されている。一方の組の隣接ファイル内の第一電極手段は、横方向に間隔をあけて配置されている。有機エレクトロルミネセント媒体が第一電極手段の上に重ねられている。残りの組の平行ファイルの同じファイル内の各画素は、有機エレクトロルミネセント媒体上に配置されている共通の第二電極手段を含有し、且つそれによって接合されている。そして残りの組の隣接ファイル内の第二電極手段は、有機エレクトロルミネセント媒体上で横方向に間隔をあけて配置されている。

【0007】本発明は、発光装置が多色画像表示できることを特徴とする。有機エレクトロルミネセント媒体は、スペクトルの青色領域において発光し、且つ480 nm未満の波長においてピーク発光を示す。各画素は少なくとも二つの二次画素に分割されている。特定の組の画素の各ファイルにおいて、前記第一電極手段及び前記第二電極手段の一方は、少なくとも二つの横方向に間隔をあけて配置された素子へ分割されており、その際、該電極素子の各々は同じファイル内の各画素の一つの二次画素の一部分を接合し且つ形成している。有機エレクトロルミネセント媒体によって発せられた光を吸収し且つより長い波長で発光することができる蛍光媒体が、第一電極手段を透過してきた有機エレクトロルミネセント媒体からの発光を受光するように配置されており、その際、該蛍光媒体は、各画素の二次画素の一つだけの一部を形成している。

【0008】本発明の有機エレクトロルミネセント多色

画像表示装置は、画像表示性能をもたないこと以外は同等の有機エレクトロルミネセント装置に匹敵する動作特性を示すことができる。本発明の装置は、有機エレクトロルミネセント媒体または上部の電極のいずれかを後から付着パターンニングして多色画像形成性能を付与する必要がまったくないので、後付着パターンニング工程がもたらす効率や安定性の劣化が避けられる。

【0009】さらに本発明の有機エレクトロルミネセント多色画像表示装置は、白色光を発し且つ多色画像形成性能をパターン化されたカラーフィルター配列に依存している装置よりも効率が高い。理想的な装置である、可視スペクトル全体で強度が均一な白色光を発し、そして各々が、一つの主要色相に対応するスペクトルの3分の1におけるすべての光を透過し、且つ残りの可視スペクトルにおいて受けた光をすべて吸収するカラーフィルター二次画素を採用している装置を仮定すると、発せられた光の3分の2が内部で吸収されるので、必然的に発光効率が、カラーフィルターを含まない場合に可能となる効率のわずか3分の1に限定されてしまうことが明白である。換言すると、理想的な装置では、カラーフィルター配列を利用して白色発光体の上に多色画像表示性能を重ねると、発光効率が3分の2だけ低下する。実際の実施では、可視スペクトル全体において均一な強度で発光すること並びにフィルター要素による理想的な吸収及び透過は実現され得ないので、装置効率はさらに低下する。

【0010】本発明は、有機エレクトロルミネセント媒体の画素または二次画素パターンニングをまったく必要としないという利点を提供する。さらに、可視スペクトル全体にわたり有機エレクトロルミネセント媒体から発光を得る必要がない。その上、受けた光の一部だけを選択的に透過するフィルター要素が不要である。

【0011】実施態様

場合によって、用語「エレクトロルミネセント」に対して頭字語ELを使用する。用語「画素」は、当該技術分野で認識されている意味で使用されており、他の領域とは独立に励起されて発光することができる画像表示配列の領域、のことを意味する。用語「多色」は、同じ画素の異なる領域(二次画素)において異なる色相の光を発することができる画像表示配列を記述するのに用いられている。用語「全色」は、単一画素の異なる領域(二次画素)において可視スペクトルの赤、緑及び青領域で発光することができる多色画像表示配列を記述するのに用いられている。用語「ファイル」は、列または行を示すために用いられている。用語「色相」は、可視スペクトル範囲内の発光の強度プロファイルを意味し、異なる色相は視覚的に識別できる色の差を示す。

【0012】図1を参照すると、多色画像を形成することができる有機EL装置100の一部が示されている。一連の光透過性の、好ましくは透明な第一電極R1、R

2、R3、R4及びR5を有する光透過性の、好ましくは透明な電気絶縁性の平面化性層(planarizing layer)101の上面が示されている。第一電極は、平行列において電気絶縁のために基板表面上で横方向に間隔をあけて配置されている。有機EL媒体ELは、この第一電極の最左部を除いた全体と接触し且つその上に重ねられている。この有機EL媒体の上には、互いに横方向に間隔をあけて平行に並べられている行内に配置された一連の第二電極C1、C2、C3、C4及びC5が重ねられている。第二電極は、有機EL媒体の下方端を越えて平面化性層の下方部分上へ横方向に伸びている。各行において、電極は、三つの平行な横方向に間隔をあけて配置された素子a、b及びcに分割されている。実際には、該装置は図示したよりもはるかに大きな領域の広がりを持つことができる(またほとんどすべての場合に有する)が、その重要な構造を例示するには図示した装置の部分で十分である。

【0013】図1に示した交差している格子状の破線は、一連の画素Pの境界を表している。画素は、交差している2組のファイルの配列において配置されている。一方の組のファイルが図1に示したように水平方向に伸びて列を形成し、一方、第二の組のファイルが図1に示したように垂直方向に伸びて行を形成している。図1中の下方の列が各々第一電極R1の上に重なり、そして引続く各々の画素列が、引続く第一電極R2、R3、R4及びR5の一つの上に重なっている。

【0014】図1において左方から右方へと進むと、第一行の画素は共通の覆い重なっている第二電極C1を共有し、そして引続く行の画素が引続く第二電極を同様に共有している。ある一つの行の画素C6を、覆い重なっている第二電極を取り去った領域に示して見やすくしてある。行C6では、画素を二次画素Gp、Rp及びBpへさらに分割して示してある。実際には、各行の画素が同様に分割されているが、見やすくするために、各画素ではここまで詳細には示していない。各行における二次画素Gpは、各第二電極の覆い重なっているa素子を含み、各行における二次画素Rpは、各第二電極の覆い重なっているb素子を含み、そして各行における二次画素Bpは、各第二電極の覆い重なっているc素子を含んでいる。二次画素Gp、Rp及びBpは、それらがそれぞれ緑色光、赤色光及び青色光を発するという点で異なる。

【0015】二次画素を創出する装置構造、第二電極を別個の素子へ分割する構造、並びにこの構造の加工方法は、図2及び図3を参照すると認識できる。装置100の構築は、光透過性、好ましくは透明な基板105から始まる。ポリマー及びとりわけガラスの基板が一般には好ましい。基板の上面に、緑色光を発するパターン化された蛍光媒体Gと、赤色光を発するパターン化された蛍光媒体Rを形成させる。蛍光媒体G及びRの各々は、そ

れぞれGp及びRpの二次画素の領域内に位置するようにパターン化されている。すなわち、蛍光媒体G及びRは、各行の画素P内の一つの二次画素行へ各々固定されている。幸いにも、蛍光媒体と基板は、どちらも、特性の劣化を伴うことなく従来のパターンニング技法、例えばフォトリソグラフィーに耐えることが可能な各種の材料の中から選定することができる。

【0016】緑色及び赤色の蛍光媒体によって形成された二次画素行は、併せて、各行の画素領域のおよそ3分の2を占める。装置の次の層を付着させるための平滑面を設けるためには、隣接する行の緑色及び赤色の蛍光媒体を分離する二次画素Bpに対応する行内を充填することが、必要ではないが好ましい。従来のパターンニング技法によって、基板上のその他のすべての領域を除くこれらの行内に、都合のよい透明材料を配置することは可能であるが、より普通の方法及び好ましい方法は、図示したように、緑色及び赤色蛍光媒体と基板の上面全体に平面化性層101を単にスピッキキャストするだけの方法である。なぜなら、パターンニングが不要となるからである。この方法は、続くコーティング工程で問題となる表面高さの不釣合を(図示したように)完全に除外するか、または最小限に抑える。各種の、従来の光透過性の、好ましくは透明な、電気絶縁性の平面化性材料のうちのいずれを使用してもよい。好ましい平面化性材料は、付着した後に重合及び/または架橋して硬質の平面を創出することができる、有機モノマーまたはポリマーである。硬質平面化性層は、ゾルーゲルガラス形成技法によって製作することも可能である。

【0017】平面化層をスピッキキャストする代わりに、光透過性の、好ましくは透明な、電気絶縁性である平坦な硬質要素を蛍光媒体表面に単に配置することが可能である。また、基板の上面に蛍光媒体を付着させる代わりに、平面化性層の機能を発揮する硬質要素の下面に蛍光媒体を付着させることも可能である。挿入された硬質要素よりもスピッキキャストされた平面化性層を使用する方が好ましいが、その理由は、蛍光媒体の上面を創出される平面により近づけさせることができるからである。平面化性材料を二次画素Bpの領域へパターンニングすることによって画定すると、蛍光媒体の上面が、創出される平面の一部を実際に形成する。

【0018】次いで、平面化性層の表面上に第一電極を形成させる。従来の便利ないずれの付着及びパターンニング技法でも採用可能である。平面化性層は、下部の蛍光媒体を保護し、またそれ自身は従来のパターンニング技法、例えばフォトリソグラフィーパターンニングに耐えることができる。第一電極は、導電性で且つ光透過性、好ましくは透明である。特に好ましい態様では、第一電極はインジウム錫酸化物から形成される。従来のフォトリソグラフィーパターンニング技法によって、インジウム錫酸化物の均一な層を形成させて電極にすることができ

る。例えば、フォトレジストパターンニングに続いて、保護されていないインジウム錫酸化物の領域をヨウ化水素酸でエッチングし、次いでフォトレジストを除去し且つすすぎ洗いすることによって、所望のパターンの第一電極が設けられる。平面化性層と第一電極は高い化学安定性を有するので、続く加工製作工程でその表面にフォトリソグラフィを施しても劣化を伴うことがない。

【0019】本発明の好ましい態様では、次いで、第一電極と第一電極付近の平面化性層の表面（以降、まとめて付着面と呼ぶ）に、一連の平行な壁107を形成させる。壁は、隣接する二次画素行の共有された境界において配置されている。壁は、従来の便利ないずれのパターンニング技法によって形成させてもよい。

【0020】簡単に特に好ましい技法では、付着面にネガティブワーキングフォトレジストをスピンコーティングすることによって壁を形成させる。1回のスピンコーティングで、本発明の装置に必要な壁の最低の高さを十分に上回る20 $\mu\text{m}$ までの厚さのフォトレジスト層を都合よく製作することができる。パターン化した露光によって、露光領域のフォトレジストを架橋し不溶形とする一方で、未露光領域を現像及び洗浄技法によって除去することができる。露光による架橋が、強く、比較的硬い壁を作り出す。

【0021】代わりとなる数多くの壁形成技法が可能である。二つの「湿式化学」工程であるスピンキャスト及びフォトレジスト現像剤を使用する代わりに、透明フィルムのような軟質支持体上のフォトレジストコーティングを支持面に積層することによって、フォトレジスト層を基板上に形成させることができる。この態様では、そのフォトレジストが、積層後の像露光によって重合するモノマーであることが典型的である。像露光後にフィルムを剥すと、露光されなかった領域中のモノマーも除去される。「湿式化学」工程はまったく必要とされない。

【0022】別の壁形成技法では、フォトレジストは壁を形成しないが、支持面の壁を包囲する領域に存在することによって壁のパターンを画定する。フォトレジスト層の形成は、上記態様のいずれのものをとることもできるが、像露光は、壁を包囲する領域にフォトレジストを残存させるように選定される。ポジティブまたはネガティブどちらのワーキングフォトレジストを使用してもよい。続いて、シリカ、窒化珪素、アルミナ、等の壁形成材料を、存在するフォトレジストの上に重なるように均一に付着させ、また壁領域内の付着面に付着させる。壁が形成された後、従来の便利な何らかの技法、例えば溶剤リフトオフ、によってフォトレジストを除去することができる。

【0023】隣接する二次画素行の共通の境界に沿って壁を形成した後、壁と残りの付着面の上に従来の便利ないずれかの気相堆積法によって有機EL媒体ELを付着

させる。図1に示したように、付着面の左側と下部の縁には有機EL媒体は存在しないので、これらの領域に広がっている電極素子の部分を外部の電気リード線の接続に利用することができる。このような横方向に拡張されている電極素子の部分はボンディングパッドと通常呼ばれている。ボンディングパッド部位付近の基板の縁に沿ったマスク、例えば1片のテープを使用して、有機EL媒体の付着パターンを画定することができる。代わりに、有機EL媒体を付着面全体に付着させた後に摩耗によって機械的に除去することができる。

【0024】一般に、1層以上の有機EL媒体を付着するのに有用であることが知られているいずれの気相堆積法でも使用可能である。有機EL媒体の厚さを上回るように壁の高さを選定することが一般に好ましい。効率のよい装置構造では、有機EL媒体の厚さは、多層形態で存在する場合でさえも、1 $\mu\text{m}$  (10,000オングストローム) 未満であり、また典型的にはこの厚さの半分未満である。このように、有用な壁の高さを実現することは、壁形成に有用な従来のパターンニング技法の性能の範囲内に十分に含まれる。

【0025】有機EL媒体を付着させた後、第二電極素子を付着させるために用いる金属の源を供給する。効率的な有機EL装置には、第二電極素子は、有機EL媒体と接触させるべき、より低い (4.0 eV未満) 仕事関数を示す金属を必要とする。単独のまたは1種以上のより高い仕事関数金属と組み合わせた1種以上の低仕事関数金属を、従来のいずれの方向性 (図中のライン) 輸送技法によっても、有機EL媒体上に付着させることができる。源から有機EL媒体表面へ確実に線形輸送するために、好ましくは、減圧下で金属原子を輸送する。このことが、金属イオンが源から有機EL媒体表面へ輸送される際の平均自由行程を増加させ、よって散乱が最小限に抑えられ、また方向性の制御された方法で付着が維持される。一般に、源と有機EL媒体の表面との間隔が、金属原子の平均自由行程よりも小さく (すなわち、金属原子が周囲雰囲気中のある原子に衝突するまでの平均移動距離よりも小さく) なるように、付着工程中の周囲雰囲気圧力を低下させる。方向性輸送の要件に適合する従来の付着技法には真空蒸着法、電子ビーム付着法、イオンビーム付着法、レーザーアブレーション法及びスパッタリング法が含まれる。

【0026】横方向に間隔をあけて配置された行における第二電極素子の付着パターンを達成するため、付着面を、付着すべき金属の源に対して配置させて、各壁が該源と有機EL媒体の表面の隣接部分との間に差し挟まれるようにする。このような方向付けで付着を行うと、差し挟まれている壁の部分が源から移動してくる金属を遮り、よって各壁の片側の有機EL媒体上の金属付着が妨害される。これによって、第二電極素子の隣合う列間に間隔が設けられる。金属原子の源に対する便利で好まし



い範囲の方向付けは、矢印Aで示した金属原子の移動方向と付着面の法線とのなす角度 $\theta_1$ が10~60度、最も好ましくは15~45度である場合に確立される。

【0027】低い(<4.0 eV)仕事関数金属を、単独でまたは1種以上の高仕事関数金属との組合せで、付着させることは、低仕事関数金属を含有する連続層を付着させて、有機EL媒体への電子注入効率を最大にすることのみを要求する。しかしながら、電導度を増加させるため(抵抗を減少させるため)に、連続層を提供することが期待される200~500オングストロームの厚さレベルを越えて第二電極の厚さを増加させることが好ましい。最初の金属組成を用いて1 $\mu$ mまでまたはそれ以上の厚い電極を形成させることはできるが、低仕事関数金属を含有する連続層の初期形成後に、比較的高い仕事関数(こうして化学反応性がより低くなる)の金属のみを付着させるように付着を変更することが一般に好ましい。例えば、回路製作に普通に用いられている便利な高仕事関数金属、例えば金、銀、銅及び/またはアルミニウムを付着させることによって、第二電極素子の抵抗を低減させるために、マグネシウム(好ましい低仕事関数金属)及び銀、インジウムまたはアルミニウムの初期連続層の厚みを増加させることが好ましいであろう。有機EL媒体の界面における低仕事関数金属と、重なっている第二電極素子の厚みを完成している高仕事関数金属との組合せが特に有利である。なぜなら、低仕事関数金属は有機EL媒体との第二電極素子界面に限られていても、低仕事関数金属によって生み出される高い電子注入効率が十分に実現されると同時に、高仕事関数金属の存在が第二電極素子の安定性を向上させるからである。このように、高い注入効率と高い電極素子安定性の組合せがこの配置によって実現される。

【0028】動作時には、透明基板105の底面を見ることによって見える装置100からの特定の発光パターンが作り出される。好ましい動作モードでは、一度に一系列の画素を連続的に励起し、各列の反復励起の時間間隔が人の目の検出限界、典型的には60分の1秒未満になるように選定した速度で配列の励起を反復することによって、装置を励起する。観測者には、装置はどの瞬間においても一つの列からしか発光していないにもかかわらず、すべての励起された列からの発光によって形成された画像が見える。

【0029】所望の画像パターンを作り出すため、第二電極の各々の素子a、b及びcを独立に電気的にアドレスし、一方、第一電極R1を基板発光へ電気的にバイアスする。例えば、緑色の発光のみが必要で、しかも第二電極C2、C3及びC4を含む行においてのみ必要な場合、これらの行における素子aを基板発光へバイアスし、一方、残りの第二電極素子は電気的にバイアスしないか、あるいは基板発光に必要な極性と逆の極性のバイアスを与える。第一電極R1によって接合されている

画素列から所望のパターンで発光した直後に、新たなパターンの励起が第二電極素子に供給され、そして次いで第一電極素子R2をバイアスして、それが接合している画素列からの所望の発光パターンを励起する。引続く列からのパターン化された発光の励起は、引続く第一電極をバイアスすると同時に上記工程を繰り返すことによって実現される。

【0030】有機EL媒体は、それがスペクトルの青色領域で発光するように選択される。青色発光性二次画素Bpでは、有機EL媒体が発した光は第一電極、平面化性層(存在する場合)は、及び基板を透過して、観測者に青色光として見える。

【0031】緑色及び赤色発光性の画素では、青色発光性の二次画素にあるのと同じ青色発光性有機EL媒体が用いられる。ここでも発せられた青色光は第一電極及び平面化性層(存在する場合)を透過するが、二次画素Gp及びRpにおいて、それぞれ蛍光媒体G及びRが、有機EL媒体が発した青色光を遮り且つ吸収する。青色光は、緑色または赤色の蛍光発光を励起する。

【0032】有機EL媒体からの青色発光を吸収して、蛍光によってより長い波長の緑色または赤色を再発光することの非常に重要な利点は、発光効率が、カラーフィルター配列を白色発光性有機EL媒体と組み合わせて使用することで達成される効率よりも、はるかに優れたものになりうるという点にある。後者の配置では、理論的に可能な最大効率は33%にすぎない。なぜなら、カラーフィルター配列の各二次画素はそれが受容する光子の3分の2を吸収し、これを透過しないからである。さらに、カラーフィルター配列による効率損失とは別に、有機EL媒体を可視スペクトルの任意の一領域で発光させるように最適化することができず、可視スペクトル全体で発光させなければならないという点にも注意すべきである。このことは、この従来の配置にとってさらなる効率の負担となり、その結果実用上の全体効率は実質的に33%未満となってしまふ。

【0033】本発明の効率は、(a)有機EL媒体による青色光の発光効率、(b)青色光を蛍光媒体が吸収する効率及び(c)蛍光媒体が励起されて長波長の光を発する効率、によって制御される。まず(a)について検討すると、装置100に用いられる青色発光性有機EL媒体は、スペクトルの青色、緑色及び赤色部分の各々における発光を提供すること(すなわち、白色発光を提供すること)において非常に非効率的であろう各種の高効率材料から選択できることは明白である。(b)については、有機EL媒体によって発せられた青色光の吸収において高いレベルの効率を実現することができる。発せられた青色光の100%が蛍光媒体によって吸収されることがない理論的な理由はなにもない。いずれの場合においても、緑色及び赤色の二次画素において発光された青色光の少なくとも50%、好ましくは80%が吸収さ

れうることが意図される。(c)に関しては、吸収した光の少なくとも50%を発光することができる各種の蛍光材料が知られており、また光吸収量の80%を上回る発光効率が意図される。こうして、容易に達成可能なレベルの青色光吸収量及び長波長蛍光効率の範囲内で、緑色及び赤色の二次画素は、青色発光性有機EL媒体から受容した光子数の半分よりも実質的に多くの光子数を観測者へ送り出すことができる。例えば、80%の吸収効率と80%の蛍光効率を仮定すると、これらはどちらも容易に達成できるが、有機EL媒体から受容した光子の64%が、蛍光媒体を含有する領域において観測者へ透過することになる。青色の二次画素領域では、透明電極、平面化性層（存在する場合）及び基板における光の吸収は完全にまたはほとんど無視できるので、その効率はほぼ100%である。

【0034】装置100の別の重要な利点は、画素領域における有機EL媒体のパターニングがまったく不要であるという点である。これによって、従来の有機EL装置の性能がパターニング後に著しく劣化する、ということが避けられる。例えば、装置100の構築は、有機EL媒体の付着中または付着後にパターニングするための湿式化学処理をまったく必要としない。有機EL媒体を付着させた後には、フォトリソグラフィックパターニング工程も湿式エッチング工程もまったく施す必要がない。このことによって、有機EL媒体とその上に重ねられている第二電極素子との両方が劣化から保護される。

【0035】装置100は全色画像形成の性能を有する。青色、緑色及び赤色の原色発光を使用すると、各画素からの以下の発光の組合せが可能である：

- (a) 一つの二次画素を励起して青色光を発する；
- (b) 一つの二次画素を励起して緑色光を発する；
- (c) 一つの二次画素を励起して赤色を発光させる；
- (d) 二つの二次画素を励起して青色及び緑色を発光させて、シアン知覚を作り出す；
- (e) 二つの二次画素を励起して青色及び赤色を発光させて、マゼンタ知覚を作り出す；
- (f) 二つの二次画素を励起して緑色及び赤色を発光させて、イエロー知覚を作り出す；
- (g) すべての二次画素を励起して、白色発光を作り出す；及び
- (h) いずれの二次画素も励起せずに、暗い、実質的に黒色のバックグラウンドを提供する。

【0036】多色画像表示装置100は本発明の要件を十分に満たすけれども、該装置には欠点がある。第一に、図1を参照すると、各第一電極を連続的にバイアスする際に、それが、発光する同じ列内の画素の各々に電流を運搬しなければならないことが明白である。このように、各第一電極によって運搬される電流は、発光する一列の画素を励起する際に第二電極素子の各々によって運搬される電流の合計となる。この配置の

欠点は、第一電極が、見られるべき発光に対して光透過性でなければならない、またそれらの厚さがこの特性を保持するために制限されなければならないという点である。しかしながら、電極の厚さを制限することは、同時に導電性も制限してしまう。

【0037】画素を、列ではなく行において連続的にアドレスする場合、第二電極素子a、b及びcの各々が同じ行内のすべての画素の電流を運搬しなければならない。第二電極素子の厚さは第一電極のそれを上回ることができ、また通常は上回っているが、第二電極素子の幅は二次画素の幅よりも狭くななければならない。その結果、第二電極素子の電導度も制限されてしまう。さらに、画素を一行一行アドレスすることは望ましくない。なぜならば、各行が三つの第二電極素子を含有するために、行と列とで同じ数の画素を有する配列においては、行のアドレッシング速度が列のそれの3倍でなければならないからである。発光させるために行内の二次画素をバイアスできる時間は3分の1にされているので、バイアス電圧を列アドレッシングよりも増大させて、一列一列のアドレッシングで得られるのと同等の、バイアス時の二次画素のクーロンレベル及び発光レベルを維持しなければならない。同等の発光特性を得るために、バイアス電圧を増大すること及びアドレッシング速度を3倍にすることは、重大な欠点を意味する。

【0038】図4に示した多色有機EL画像表示装置200は、装置100の画像形成性能のすべてを示すと同時に、その上述の欠点を解決する。特別に記述するものを除いては、装置200の特徴は装置100に関連して記載したいずれの態様をとることもできるので、さらに説明を要することはない。

【0039】装置200の第一電極C10、C11、C12、C13、C14、C15、C16及びC17は、それぞれ素子c、d及びeに分割されている。第一電極素子は装置100の第一電極の光透過性を示し、また装置100の第一電極と同様に、有機EL媒体を付着させる前に形成される。各第一電極素子cは、同じ行内の二次画素Gpの一部を形成し且つこれらを接合しており；各第一電極素子dは、同じ行内の二次画素Rpの一部を形成し且つこれらを接合しており；そして各第一電極素子eは、同じ行内の二次画素Bpの一部を形成し且つこれらを接合している。第二電極R10、R11及びR12は、装置100の第二電極素子と同じ材料で且つ同じ厚さ範囲で構築することができるが、但し行ではなく列内に配置されている。列の配置によって、第二電極を、装置100の第二電極よりも幅広くすることができる。

【0040】装置200の電極配置が達成する電極電導度は、装置100において実現できるものよりも高くなる。一列の画素をアドレスする際、第一電極素子c、d及びeの各々を独立にバイアスして、一列内の画素からの所望の発光パターンを達成する。同時に、第二電極の

一つをバイアスして、選定された列内の発光を励起する。各第一電極素子は、一つの二次画素だけを励起し、また一つの二次画素の電流のみを運搬する。選定された列内の第二電極は、その列内で発光させるべく励起されたすべての二次画素の電流を運搬する。第二電極は、光透過性である必要がないため、第一電極素子よりも厚く且つ幅広くすることができ、装置200の電極の電導度を装置100の電極のそれよりも高くすることができる。

【0041】装置200の画素Pの一つの構築について図5及び6に示す。基板205、パターン化された蛍光媒体G及びR、及び平面化性層201は、装置100における対応する要素と同一である。上述のパターニングにおける違いを除いて、第一電極素子c、d及びe、有機EL媒体EL、並びに第二電極は、装置100に関連して述べたのと同様に構築される。

【0042】図2と図6を比較すると、装置200が壁207の構築において有意な構造的利点を提供していることが明白である。これらの壁は、隣合う列の画素の共有された境界に配置されている。装置200が含有する壁の数は装置100よりも少ない。装置100では壁の数が画素行の3倍の数（プラス別の壁一つ）になるが、装置200では壁の数は列の数と等しい（プラス別の壁一つ）。列と行とで同数の画素を含有する配列では、形成しなければならない壁の数がおよそ3分の1に減る。

【0043】本発明の画像表示有機EL装置の材料は、従来の有機EL装置のいずれの態様をとることもでき、例えば、先に引用したScozzafavaのもの；米国特許第4,356,429号；同第4,539,507号；同第4,720,432号；同第4,885,211号；同第4,769,292号；同第4,950,950号；同第5,059,861号；同第5,047,687号；欧州特許出願第91112316.4号（1991年7月4日出願）；米国特許第5,059,862号及び同第5,061,617号に記載されている。

【0044】本発明の装置に特に好ましい基板は透明ガラス基板である。本発明の装置の好ましい第一電極は、ガラス基板上に直接被覆された透明インジウム錫酸化物電極である。インジウム錫酸化物、酸化錫または同様の導電性透明酸化物を使用する代わりに、いずれかの高い（例えば、4.0 eVよりも大きい）仕事関数金属の薄い光

透過性層を用いて第一電極素子を形成させることができる。第一電極の形成には、クロム及び金の混合物が特に意図される。第一電極の厚さは、典型的には1  $\mu\text{m}$  (10,000オングストローム) ~ 500 オングストローム、好ましくは3000~1000オングストロームの範囲にある。

【0045】図7に例示したように、第一電極E1の上に被覆された有機EL媒体ELは、好ましくは重畳された4層配列で製作される。各第一電極と直接に接触している層は、第一電極E1を第二電極E2に対して正にバイアスしたときに第一電極からの正孔を受容する正孔注入層HIである。その正孔注入層の上に接触して重ねられているのは正孔輸送層HTである。正孔注入層と正孔輸送層とが一緒になって正孔注入及び輸送帯域HITを形成する。正孔注入及び輸送帯域の上に接触して重ねられているのが、電子注入及び輸送帯域EITである。EITは、第二電極に接触している電子注入層EIと発光層LUとから形成されている。第二電極E2を第一電極E1に対して負にバイアスした場合、層EIが第二電極からの電子を受容し、次いでその電子を発光層LUに注入する。同時に、正孔輸送層HTから正孔が発光層に注入される。層LUにおける正孔-電子再結合がエレクトロルミネセンスをもたらす。

【0046】装置が機能するためには、第一電極と第二電極との間にこれらと接触している発光層LUがあれば十分である。発光層LUと正孔注入層HIから成る2層形有機EL媒体構造を採用すると、効率の著しい向上が実現される。層EI及び層HTの各々は、最高レベルの安定性及び効率の達成に独立的に寄与する。有機EL媒体は、上記の1~4層から構成することができるが、動作性に欠かせないのは発光層LUだけである。

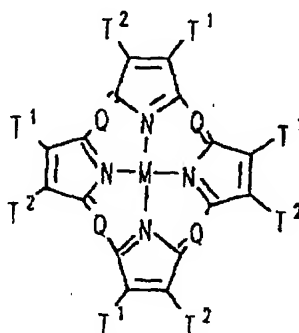
【0047】正孔注入層は米国特許第3,935,031号または米国特許第4,356,429号明細書に開示されているタイプのポルフィリン系化合物を含んで成ることが好ましい。

【0048】好ましいポルフィリン系化合物は、以下の構造式(I)で示される：

【0049】

【化1】





【0050】上式中、Qは-N=または-C(R)=であり；Mは金属、金属酸化物、または金属ハロゲン化物であり；Rは水素、アルキル、アラルキル、アリール、またはアルカリルであり；そしてT<sup>1</sup>及びT<sup>2</sup>は水素を表すか、あるいはアルキルまたはハロゲンのような置換基を含有できる不飽和六員環を共に完成する。好ましいアルキル部分は1～6個の炭素原子を含有し、一方フェ\*

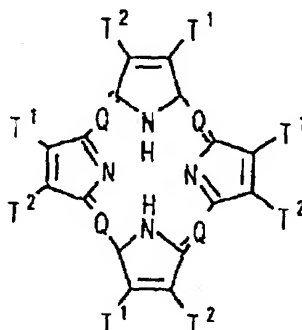
(II)

\*ニルが好ましいアリール部分を構成する。

【0051】別の好ましい態様では、構造式(II)に示したように、ポルフィリン系化合物は構造式(I)の金属原子を2個の水素で置換した別の化合物である：

【0052】

【化2】



【0053】有用なポルフィリン系化合物の非常に好ましい例は、金属を含有しないフタロシアニンと金属を含有するフタロシアニンである。ポルフィリン系化合物は一般に、そしてフタロシアニンは特に、いずれかの金属を含有し得るが、金属が2またはそれ以上の正の原子価数を有することが好ましい。好ましい金属の例として、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム及びニッケルが挙げられ、そして特に好ましい金属は銅、鉛、及び白金である。

【0054】有用なポルフィリン系化合物の例として、以下の化合物が挙げられる：

PC-1；ポルフィン

PC-2；1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)

PC-3；1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛(II)

PC-4；5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン

PC-5；珪素フタロシアニンオキシド

PC-6；アルミニウムフタロシアニンクロリド

PC-7；フタロシアニン(金属不含)

PC-8；ジリチウムフタロシアニン

PC-9；銅テトラメチルフタロシアニン

PC-10；銅フタロシアニン

PC-11；クロムフタロシアニンフルオリド

PC-12；亜鉛フタロシアニン

PC-13；鉛フタロシアニン

40 PC-14；チタンフタロシアニンオキシド

PC-15；マグネシウムフタロシアニン

PC-16；銅オクタメチルフタロシアニン

【0055】正孔輸送層が少なくとも一種の正孔輸送性芳香族第三アミンを含有することが好ましい。該第三アミンは、炭素原子(そのうちの少なくとも1個は芳香環の員である)にのみ結合している三価窒素原子を少なくとも1個含有する化合物であると理解される。ある一態様では、芳香族第三アミンはアリールアミン、例えばモノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、または高分子量アリールアミンであることができ

50

17

る。例示的なモノマーのトリアリールアミンがKupfulらの米国特許出願第 3,180,730号明細書に例示されている。ビニルまたはビニリデン基で置換された及び/または少なくとも一つの活性水素含有基を含有する、その他の適当なトリアリールアミンがBrantleyらの米国特許出願第 3,567,450号及び同第 3,658,520号明細書に開示されている。

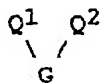
【0056】好ましい種類の芳香族第三アミンは、少なくとも二つの芳香族第三アミン部分を含むものである。

このような化合物には、構造式 (III) :

【0057】

【化3】

(III)



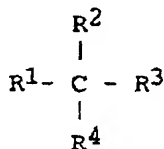
【0058】(上式中、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は独立に、芳香族第三アミン部分であり、そして  $G$  は結合基、例えばアリレン、シクロアルキレン、もしくはアルキレン基、または炭素-炭素結合である) で示される化合物が含まれる。

【0059】構造式 (III) を満たし且つ二つのトリアリールアミン部分を含有する特に好ましい種類のトリアリールアミンは、構造式 (IV) :

【0060】

【化4】

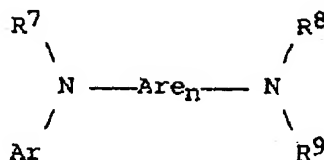
(IV)



(VI)

30

\*



【0066】(上式中、 $Are$  はアリレン基であり、 $n$  は1~4の整数であり、そして  $Ar$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  は独立に特定のアリール基である) で示されるものが含まれる。

【0067】上記構造式 (III)、(IV)、(V)、及び (VI) の各種アルキル、アルキレン、アリール、及びアリレン部分は各々順に置換されていてもよい。典型的な置換基には、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、並びにハロゲン例えばフッ化物、塩化物及び臭化物が含まれる。各種アルキル及びアルキレン部分は典型的には1~5個の炭素原子を含有する。シクロアルキル部分は3~10個の炭素原子を含有

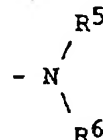
18

\*【0061】(上式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、またはアルキル基を表すか、あるいは  $R^1$  及び  $R^2$  は一緒にシクロアルキル基を完成する原子を表し；そして  $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に、構造式 (V) :

【0062】

【化5】

(V)



【0063】(上式中、 $R^5$  及び  $R^6$  は独立に、特定のアリール基である) で示されるような、ジアリール置換アミノ基で順に置換されたアリール基を表す) を満たすものである。

【0064】別の好ましい種類の芳香族第三アミンはテトラアリールジアミンである。好ましいテトラアリールジアミンは、アリレン基によって結合されている構造式 (IV) で示されるような二つのジアリールアミノ基を含む。好ましいテトラアリールジアミンには、構造式 (V I) :

【0065】

【化6】

することができるが、典型的には、5、6、または7個の環炭素原子を含有する、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロヘプチル環構造である。アリール及びアリレン部分はフェニル及びフェニレン部分であることが好ましい。

【0068】有用な芳香族第三アミンの代表的なものが、米国特許第 4,175,960号及び同第4,539,507号明細書に開示されている。Berwick らは有用な正孔輸送性化合物として、N-置換カルバゾールをさらに開示している。N-置換カルバゾールは、先に開示したジアリール及びトリアリールアミンの環架橋変体として見ることもできる。

【0069】先に引用した米国特許第 5,061,569号明細書の教示に従うと、上述の芳香族第三アミン中の第三級窒素原子に直接結合しているアリール基の1個以上を、少なくとも2個の縮合芳香環を含有する芳香族部分に換えることによって、短期及び長期両方の動作期間においてより高い有機EL素子安定性を達成することが可能である。芳香族第三アミンが、(1)少なくとも二つの第三アミン部分を含んで成り且つ(2)少なくとも2個の縮合芳香環を含有する芳香族部分を第三アミン部分に結合して含有しているものである場合に、短期間動作(0~50時間)及び長期間動作(0~300時間以上)両方の最良の組合せが達成される。第三アミンの縮合芳香環部分は、24個以上の炭素原子を含有し得るが、好ましくは10~16個の環炭素原子を含有する。不飽和五及び七員環を六員芳香環(すなわち、ベンゼン環)に縮合させて有用な縮合芳香環部分を形成することは可能であるが、一般に、縮合芳香環部分が少なくとも2個の縮合ベンゼン環を含むことが好ましい。2個の縮合ベンゼン環を含有する縮合芳香環部分の最も簡単な形態はナフタレンである。それゆえ、好ましい芳香環部分はナフタレン部分である。ナフタレン部分とは、ナフタレン環構造を含有するすべての化合物を包含するものと理解される。一価形では、ナフタレン部分はナフチル部分であり、そして二価形では、ナフタレン部分はナフチレン部分である。

【0070】有用な芳香族第三アミンの例を以下に記載する:

ATA-1; 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン

ATA-2; 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルシクロヘキサン 30

ATA-3; 4,4''-ビス(ジフェニルアミノ)クアテルフェニル

ATA-4; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン

ATA-5; N,N,N'-トリ(p-トリル)アミン

ATA-6; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチル]スチルベン

ATA-7; N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル 40

ATA-8; N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル

ATA-9; N-フェニルカルバゾール

ATA-10; ポリ(N-ピニルカルバゾール)

ATA-11; 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-12; 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル

ATA-13; 4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-14; 4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-15; 1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

ATA-16; 4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-17; 4,4''-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル

ATA-18; 4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル 10

ATA-19; 4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-20; 4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-21; 4,4'-ビス[N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-22; 4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-23; 4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル 20

ATA-24; 2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン

ATA-25; 2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン

ATA-26; 2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン

ATA-27; 4,4''-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル

ATA-28; 4,4'-ビス{N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ}ビフェニル

ATA-29; 4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)アミノ]ビフェニル

ATA-30; 2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン

ATA-31; 4,4''-ビス(N,N-ジ-p-トリルアミノ)ターフェニル

ATA-32; ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミン。

【0071】層LUを形成するには、従来のいずれの青色発光性有機エレクトロルミネセント層を使用してもよい。本明細書では、用語「青色発光性」は、可視発光が主としてスペクトルの青色部分、すなわち 400~500 nm のスペクトル領域で起こることを示すために用いられる。しかしながら、ピーク発光波長が緑色に近すぎると、顕著な緑色発光が青色発光に伴われることがある。それゆえ、480 nm未満のピーク発光波長を示す青色発光性材料を選択することが好ましい。近紫外におけるピーク発光が青色相の発光を得ることによって有害ではないということに着目されたい。こうして、エレクトロルミネセント層が青色発光性である限り、ピーク発光の起こ

る波長が400 nmよりも長い短いは重要ではない。

【0072】 共通に譲渡されたVanSlykeらの米国特許出願第738,777号(1991年1月8日出願、発明の名称「IMPROVED BLUE EMITTING INTERNAL JUNCTION ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE (III)」)に開示されているタイプの混合配位子アルミニウムキレートを使用することが好ましい。特に好ましい態様では、該特許に開示されている混合配位子アルミニウムキレートは、ビス(R<sup>s</sup> \* (VII)

【0074】 (上式中、Qは各場合において、置換8-キノリノラート配位子を表し、R<sup>s</sup> は、アルミニウム原子に対する2個を超える置換8-キノリノラート配位子の結合を立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表し、O-Lはフェノラート配位子であり、そしてLは、フェニル部分を含んで成る炭素原子数6~24個の炭化水素である)によって表すことができる。

【0075】 2個の置換8-キノリノラート配位子及び1個のフェノラート配位子を含むアルミニウムキレートを使用する利点は、有機EL装置の好ましい緑色発光団であるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)キレートの望ましい物理特性のすべてが、発光がスペクトルの青色領域に移動しても保持されるという点にある。

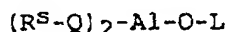
【0076】 フェノラート配位子の存在が、発光をスペクトルの青色部分へ移動させる原因である。本明細書で用いられる語句「フェノラート配位子」は、フェノールの脱プロトン化したヒドロキシル基によってアルミニウムに結合した配位子を意味する、当該技術分野で認識されている用語法で使用されている。

【0077】 最も簡単な態様では、フェノラート配位子はヒドロキシベンゼンの脱プロトン化によって提供される。有機EL素子性能は、500 nmよりも短波長における極大発光、及び許容できる素子安定性(初期発光強度の少なくとも半分を50時間を超えて保持すること)が実現され得ることを例示した。

【0078】 性能改善のための努力において、続いて置換フェノールが検討された。メトキシ及びジメトキシ置換フェノラート配位子が比較的弱い発光強度を示すことが観測された。メトキシ置換基は電子供与性なので、電子吸引性の強い置換基、例えばハロ、シアノ、及びα-ハロアルキル置換基をもつフェノールについても検討した。アルミニウムはこれらの配位子とキレートを形成するが、発光団の気相転換がうまくいかなかった。

【0079】 式VIIのアルミニウムキレートに好ましいフェノラート配位子が、HO-Lフェノール(ここで、Lはフェニル部分を含んで成る炭素原子数6~24個の炭化水素である)から誘導されることが決められた。こ

\*-8-キノリノラート) (フェノラート) アルミニウム(III)キレートを含む。ここで、R<sup>s</sup> は、アルミニウム原子に対して2個を超える8-キノリノラート配位子の結合をブロックするように選ばれた8-キノリノラート環の環置換基である。これらの化合物は、以下の式:【0073】  
【化7】



れはヒドロキシベンゼンのみならず、各種の炭化水素置換ヒドロキシベンゼン、ヒドロキシナフタレン、及び他の縮合環炭化水素も含む。フェニル部分のモノメチル置換は発光波長を短くするので、フェノラート配位子が少なくとも7個の炭素原子を含有することが好ましい。一般に、非常に多数の炭素原子を有するフェノラート配位子を使用して得られる利点はほとんどない。しかしながら、18個の芳香環炭素原子を有するフェノラート配位子の検討は、高いレベルの安定性を示した。こうして、フェノラート配位子が総数7~18個の炭素原子を含有することが好ましい。

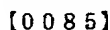
【0080】 フェノラート配位子のフェニル部分の脂肪族置換基は、それぞれ1~12個の炭素原子を含有することを意図される。炭素原子数1~3個のアルキルフェニル部分置換基が特に好ましく、メチル置換基を用いると最良の全体特性が生じることが観測された。

【0081】 フェニル部分の芳香族炭化水素置換基は、フェニルまたはナフチル環であることが好ましい。フェニル部分のフェニル、ジフェニル、及びトリフェニル置換基はすべて非常に望ましい有機EL素子特性を生み出すことが観測された。

【0082】 αまたはβナフトール由来のフェノラート配位子は、安定性の非常に高いアルミニウムキレートを生じることが観測された。ヒドロキシベンゼン由来のフェノラート配位子により示されたものと同様に、より短波長への発光移動の程度が限定されることも認められた。以下に記述するように、青色発光性の蛍光色素と組み合わせナフトラート配位子含有アルミニウムキレートを使用することによって、非常に望ましい素子の構築が可能である。

【0083】 各種フェノラート配位子のオルト、メタ、及びパラ置換類似体を比較したところ、炭化水素置換基が占めるフェニル部分の環の位置が寄与する性能の差は、あったとしてもほとんどないことがわかった。

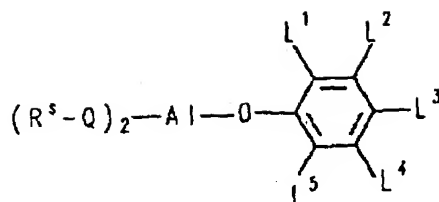
【0084】 好ましい態様では、アルミニウムキレートは、以下の式、



【化8】

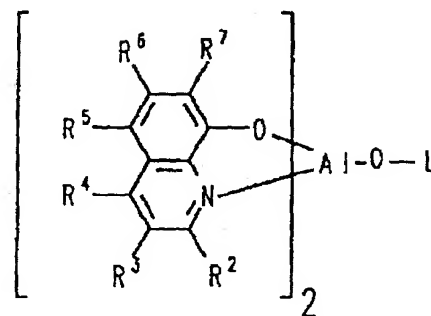
23  
(VIII)

24



【0086】(上式中、Q及びR<sup>5</sup>はさきに定義したとおりであり、そしてL<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>、及びL<sup>5</sup>は、集合的に12個以下の炭素原子を含有し、しかも各々は独立して、水素または炭素原子数1~12個の炭化水素基を表し、但し、L<sup>1</sup>とL<sup>2</sup>は一緒に、あるいはL<sup>2</sup>とL<sup>3</sup>は一緒に縮合ベンゾ環を形成することができる)を満たす。

【0087】8-キノリノラート環の一方または両方が\*  
(IX)



【0089】(上式中、Lは上述のいずれの態様でもとることができ、そしてR<sup>2</sup>~R<sup>7</sup>は8-キノリノラート環の2~7の各位置における置換可能性を表す)を参照することによって最も容易に想見される。環の4、5、及び6位における置換基は、1個のアルミニウム原子に3個の8-キノリノラート環が結合するのを立体的に妨害するには好ましくない配置である。環の3位または7位における大きな置換基は十分な立体障害を提供できることが期待されるが、かさ高い置換基の導入は、分子の性能を高めることなく分子量を実質的に増加させるので、全体の性能を低下させる。しかるに、環の2位は立体障害を提供するのに適しており、そしてこれらの環の位置の一つにおける非常に小さな置換基(例えば、メチル基)でさえも効果的な立体妨害置換基を提供する。合成上の都合からは、立体妨害置換基が環の2位に配置されていることが特に好ましい。本明細書で用いる語句「立体妨害」は、R<sup>5</sup>-Q配位子がアルミニウム原子の第三の配位子としての包含に対しては競争できないことを示すのに用いられる。

【0090】青色発光の獲得を主に担うのはフェノラート配位子であるが、8-キノリノラート環に対する置換基も、有用な色相移動作用をなし得ることが観測された。キノリン環は、縮合されたベンゾ環及びピリド環か

\*立体妨害置換基以外の置換基を含有することはできるが、環のさらなる置換は必要ではない。環一個当たり一個を超える置換基が立体妨害に寄与し得ることがさらに認識されている。各種の立体妨害置換基となり得るものは、以下の式:

【0088】

【化9】

ら成る。キノリン環のピリド環成分が1個以上の電子供与性置換基で置換されると、発光の色相がスペクトルの緑色領域からより主要な青色発光へとシフトする。ピリド環のオルト位及びパラ位(すなわち、キノリン環の2位及び4位)における電子供与性置換基は発光の色相に特に影響を与えるが、一方、ピリド環のメタ位(キノリン環の3位)が発光の色相に与える影響は比較的小さい。実際に、所望であれば、青色発光特性を保持させながら環の3位に電子受容性置換基を配置できることが認められている。立体障害は電子供与性または電子受容性とはまったく無関係であって、R<sup>2</sup>は理論上電子供与性基または電子受容性基のいずれの態様でもとり得るが、R<sup>2</sup>を電子供与性基の中から選択することが好ましい。第二の電子供与性基R<sup>4</sup>を付加することによって、スペクトルの緑色部分から色相をさらにシフトすることが達成される。R<sup>3</sup>を存在させる場合には、合成上便利ないずれの態様でもとり得るが、これもまた電子供与性であることが好ましい。

【0091】特定の置換基が電子供与性か電子受容性かを定めることは当業者にとって周知である。共通の部類の置換基をすべて反映する、数百の最も普通の置換基の電子供与性または電子受容性が測定され、定量され、そして文献に記載されている。電子供与性及び受容性の最



も普通の定量化法はハメット $\sigma$ 値に関するものである。負のハメット $\sigma$ 値を示す置換基は電子供与性であり、逆に正のハメット $\sigma$ 値を示す置換基は電子受容性である。水素のハメット $\sigma$ 値は0であり、他の置換基はそれらの電子受容性または供与性に直接関連して正方向または負方向に増加するハメット $\sigma$ 値を示す。Lange のHandbook of Chemistry, 12th Ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp.3-134~3-138 が、数多くの通常の置換基に対するハメット $\sigma$ 値を記載している。ハメット $\sigma$ 値はフェニル環置換を基準として割り付けられているが、それら

はキノリン環について電子供与性置換基及び電子受容性置換基を定性的に選択するのに利用可能な案内を提供する。  
【0092】すべての因子、すなわち立体妨害性、合成上の利便性、及び電子供与性または受容性をまとめて考慮すると、 $R^2$  はアミノ、オキシ、または炭化水素置換基であることが好ましい。 $R^2$  がメチル基であり且つ唯一の8-キノリノラート環置換基である（すなわち、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$  は各々水素である）場合でも、十分な立体障害が提供される。こうして、いずれかのアミノ基、オキシ基、または少なくとも1個の炭素原子を有する炭化水素基が、好ましい置換基に含まれる。いずれの一炭化水素部分においても、存在する炭素原子数が10個を超えないことが好ましく、そしてそれが6個を超えないことが最適である。こうして、 $R^2$  は、 $-R'$ 、 $-OR'$ 、または $-N(R'')$   $R'$ （式中、 $R'$  は炭素原子数1~10個の炭化水素であり、そして $R''$  は $R'$  または水素である）の態様をとることが好ましい。好ましくは、 $R^2$  は10個以下の炭素原子を、そして最適には6個以下の炭素原子を含有する。

【0093】 $R^3$  及び $R^4$  は、上述の理由によって、 $R^2$  よりも広い範囲の態様を取り得るが、 $R^2$  と同じ好ましい置換基群の中から選択することを特に意図する。環の3位及び4位の置換は必要ではないので、 $R^5$  及び $R^4$  はさらに水素であってもよい。

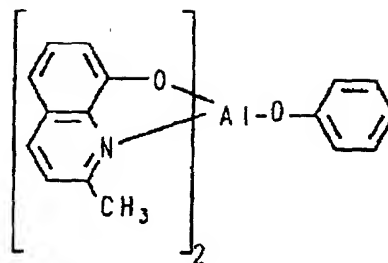
【0094】環の5、6、または7位の置換は必要ではないので、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$  は水素を表すことができる。好ましい態様では、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$  は、合成上都合のよい電子受容性置換基、例えばシアノ、ハロゲン、並びに10個以下の、最も好ましくは6個以下の炭素原子を含有する $\alpha$ -ハロアルキル、 $\alpha$ -ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択することができる。

【0095】以下は、本発明の要件を満たす好ましい混合配位子アルミニウムキレートの特例を構成するものである：

PC-1；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（フェノラート）アルミニウム（III）

【0096】

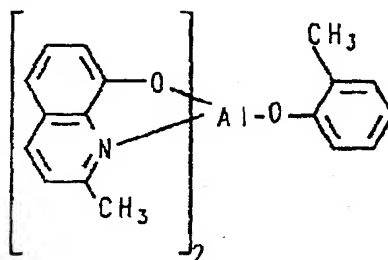
【化10】



【0097】PC-2；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（オルト-クレゾラート）アルミニウム（III）

【0098】

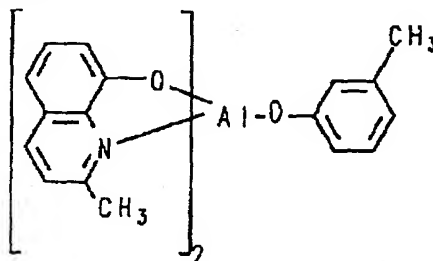
【化11】



【0099】PC-3；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（メタ-クレゾラート）アルミニウム（III）

【0100】

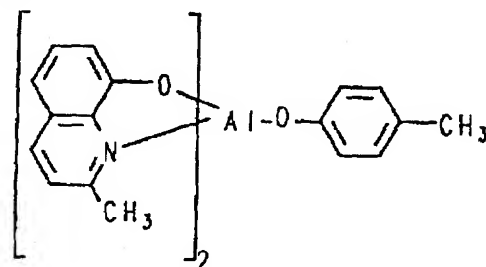
【化12】



【0101】PC-4；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（パラ-クレゾラート）アルミニウム（III）

【0102】

【化13】



(15)

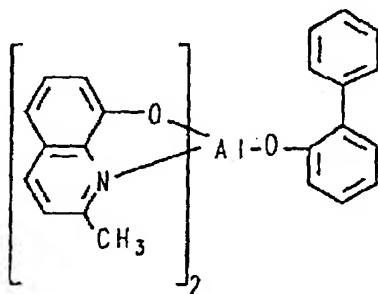
特開平5-258860

27

【0103】PC-5;ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(オルト-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)

【0104】

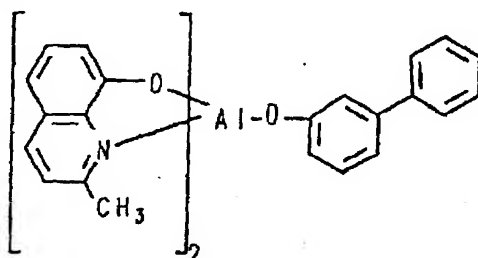
【化14】



【0105】PC-6;ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(メタ-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)

【0106】

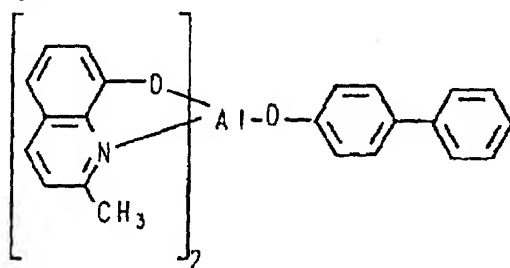
【化15】



【0107】PC-7;ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラ-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)

【0108】

【化16】

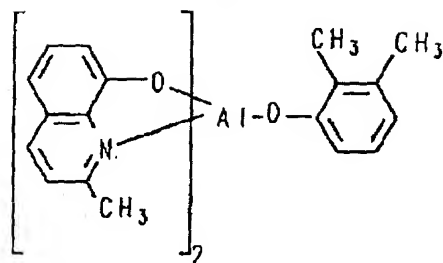


【0109】PC-8;ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,3-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III)

【0110】

【化17】

28

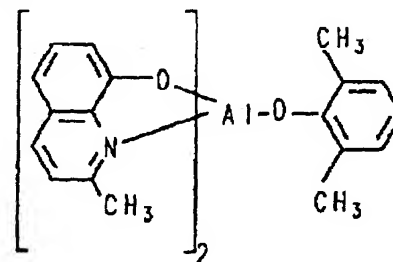


10 【0111】PC-9;ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III)

【0112】

【化18】

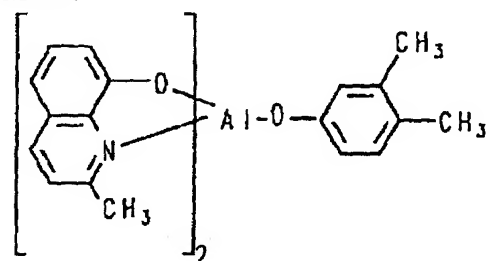
20



【0113】PC-10;ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,4-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III)

【0114】

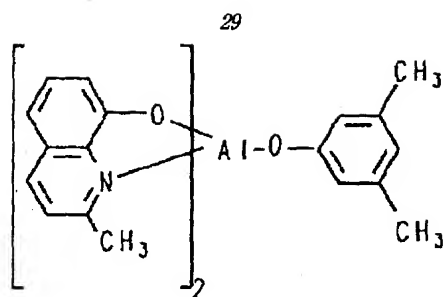
【化19】



40 【0115】PC-11;ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III)

【0116】

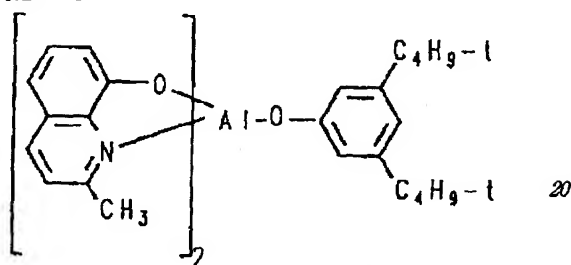
【化20】



【0117】PC-12;ビス(2-メチル-8-キノ  
リノラート)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラ  
ート)アルミニウム(III)

【0118】

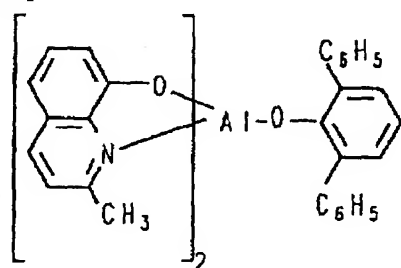
【化21】



【0119】PC-13;ビス(2-メチル-8-キノ  
リノラート)(2,6-ジフェニルフェノラ  
ート)アルミニウム(III)

【0120】

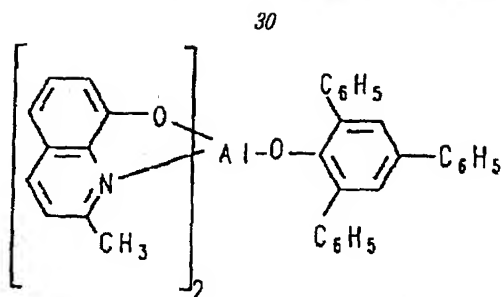
【化22】



【0121】PC-14;ビス(2-メチル-8-キノ  
リノラート)(2,4,6-トリフェニルフェノ  
ラート)アルミニウム(III)

【0122】

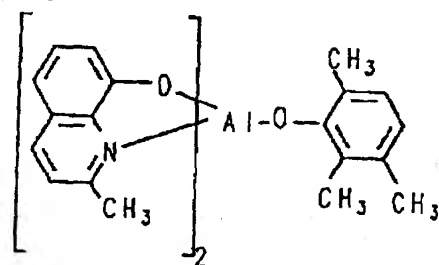
【化23】



【0123】PC-15;ビス(2-メチル-8-キノ  
リノラート)(2,3,6-トリメチルフェノラ  
ート)アルミニウム(III)

【0124】

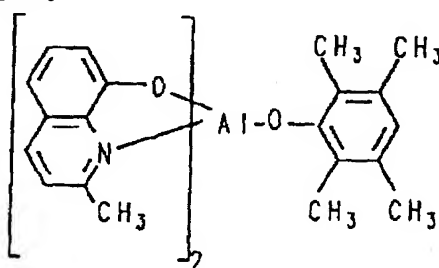
【化24】



【0125】PC-16;ビス(2-メチル-8-キノ  
リノラート)(2,3,5,6-テトラメチルフェ  
ノラート)アルミニウム(III)

【0126】

【化25】



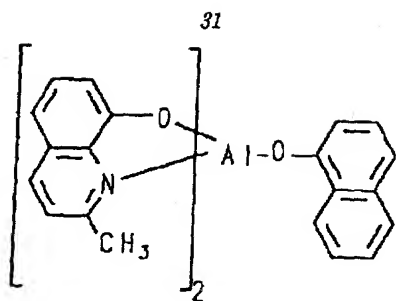
【0127】PC-17;ビス(2-メチル-8-キノ  
リノラート)(1-ナフトラート)アルミニ  
ウム(III)

【0128】

【化26】

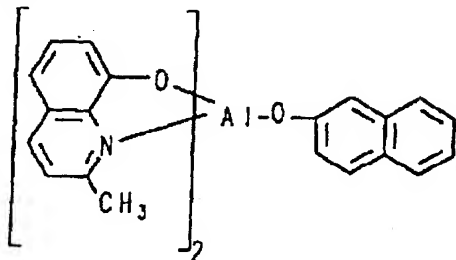
(17)

特開平5-258860



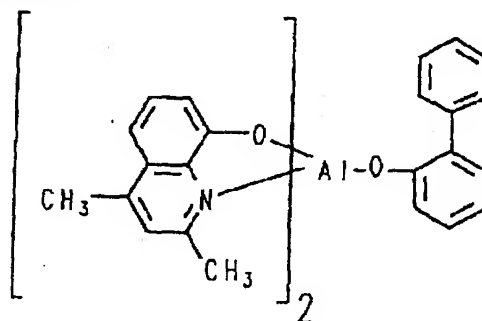
【0129】PC-18;ビス(2-メチル-8-キノ  
リノラート)(2-ナフトラート)アルミニウム(III)

【0130】  
【化27】



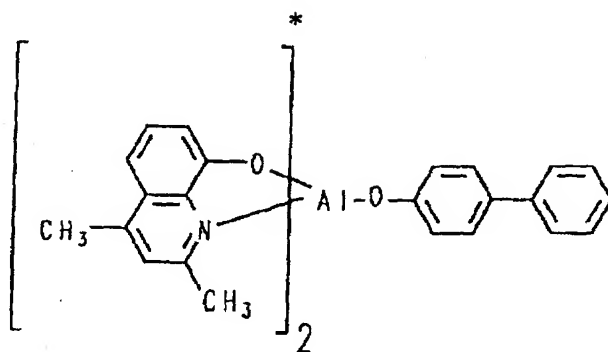
32  
\*【0131】PC-19;ビス(2,4-ジメチル-8-  
キノリノラート)(オルト-フェニルフェノラート)  
アルミニウム(III)

【0132】  
【化28】



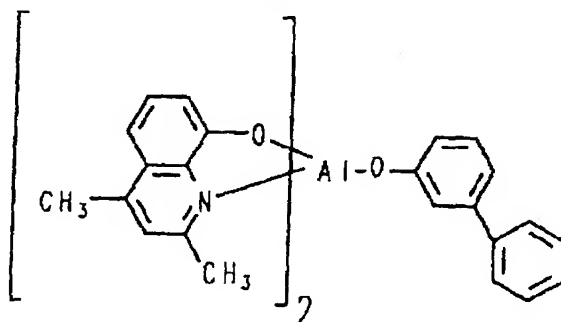
【0133】PC-20;ビス(2,4-ジメチル-8-  
キノリノラート)(パラ-フェニルフェノラート)ア  
ルミニウム(III)

20 【0134】  
【化29】



【0135】PC-21;ビス(2,4-ジメチル-8-  
キノリノラート)(メタ-フェニルフェノラート)ア  
ルミニウム(III)

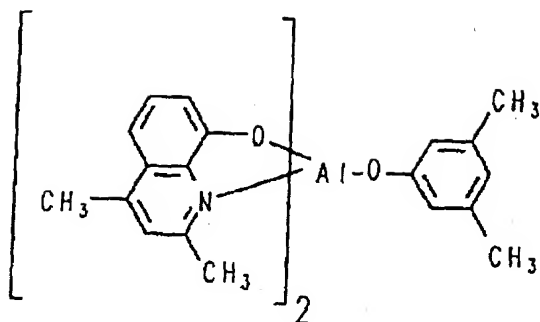
※【0136】  
【化30】



【0137】PC-22;ビス(2,4-ジメチル-8-  
キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)

アルミニウム(III)  
50 【0138】

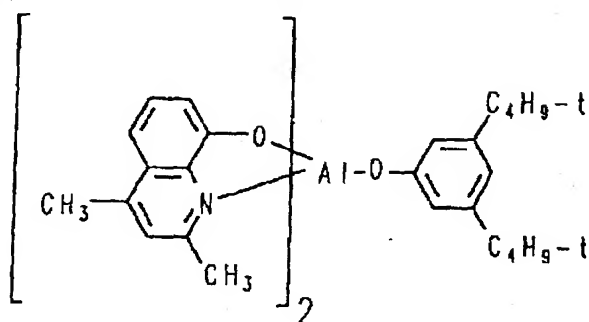
【化31】



【0139】PC-23；ビス（2，4-ジメチル-8-キノリノラート）（3，5-ジ-tert-ブチルフェノラート）アルミニウム（III）

\*【0140】

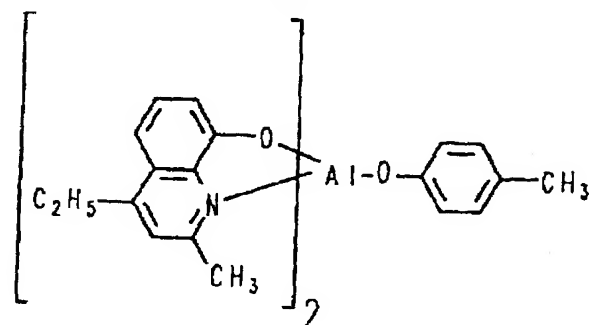
【化32】



【0141】PC-24；ビス（2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート）（パラ-クレゾラート）アルミニウム（III）

※【0142】

【化33】



【0143】PC-25；ビス（2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラート）（パラ-フェニルフェノラート）アルミニウム（III）

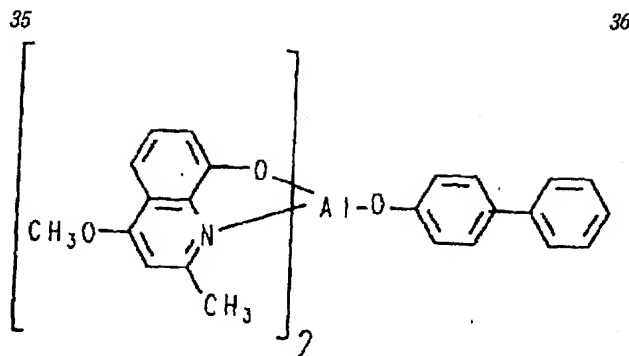
【0144】

【化34】



(19)

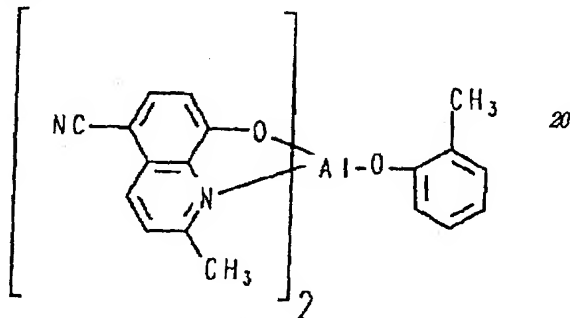
特開平5-258860



【0145】PC-26;ビス(2-メチル-5-シア  
ノ-8-キノリノラート)(オルト-クレゾラート)ア  
ルミニウム(III)

【0146】

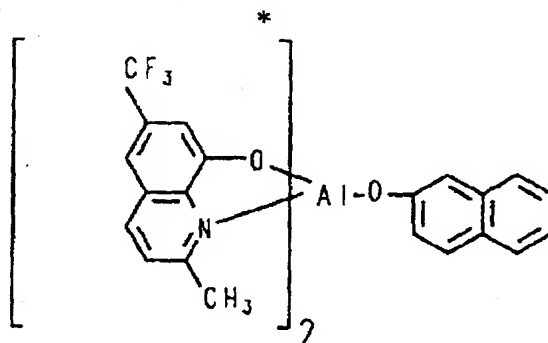
【化35】



\*【0147】PC-27;ビス(2-メチル-6-トリ  
フルオロメチル-8-キノリノラート)(2-ナフトラ  
ート)アルミニウム(III)

【0148】

【化36】

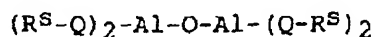


【0149】上述のように青色発光のためにビス(R'  
-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム  
(III)キレートを使用する代わりに、青色発光性の発  
光層として青色発光性のビス(R'-8-キノリノラート) 40  
アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(R'-8-キノリノラート)アルミニウム(III)化合物を使  
用することが意図される。これらの化合物を有機EL装※  
(X)

※置に使用することが、VanSlykeの共通に譲渡された米国  
特許出願第738,776号(1991年、1月8日出願、発明の  
名称「IMPROVED BLUE EMITTING INTERNAL JUNCTION ORG  
ANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE (I)」)に教示されて  
いる。これらの化合物は、広くは以下の式を満たし:

【0150】

【化37】

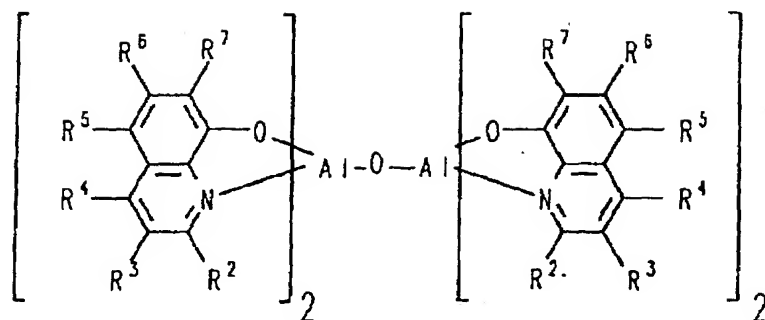


【0151】そして、特別に好ましい態様は以下の式を  
満たす:

【0152】

【化38】

(XI)



【0153】上式中、Q、R<sup>4</sup> 及びR<sup>2</sup> ~ R<sup>7</sup> は、先に式VII 及びVIIIに関連して記載したものと同一である。

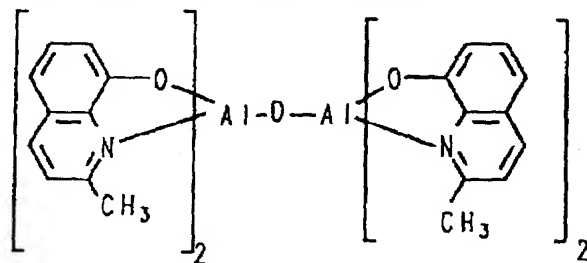
【0154】以下の化合物は、式XI及びXII を満たす好ましい化合物の特別例である：

【0155】BA-1；ビス（2-メチル-8-キノリ\*

\*ノラート）アルミニウム（III）-μ-オキソ-ビス（2-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム（II）

【0156】

【化39】

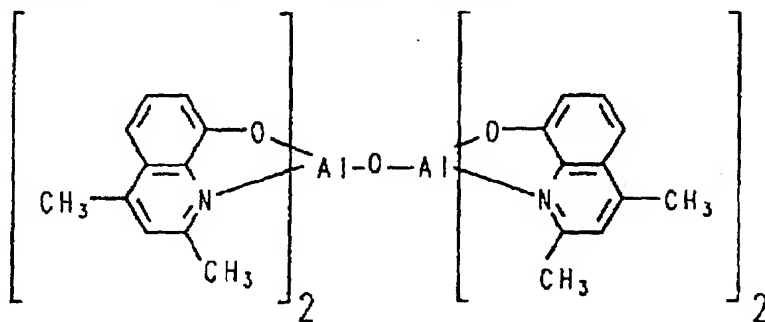


【0157】BA-2；ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム（III）-μ-オキソ-ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラート）アルミ※

※ニウム（III）

【0158】

【化40】

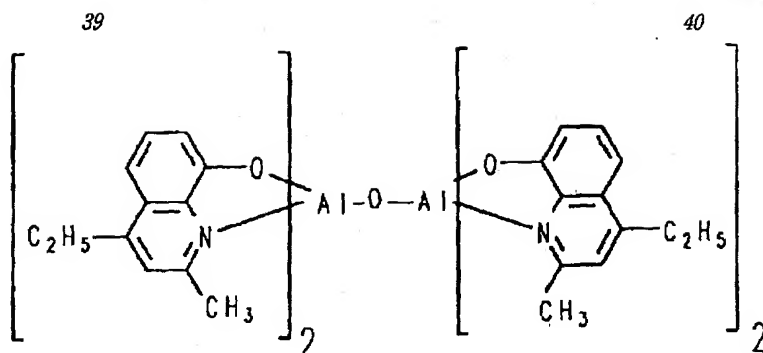


【0159】BA-3；ビス（4-エチル-2-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム（III）-μ-オキソ-ビス（4-エチル-2-メチル-8-キノリノラ

ート）アルミニウム（III）

【0160】

【化41】

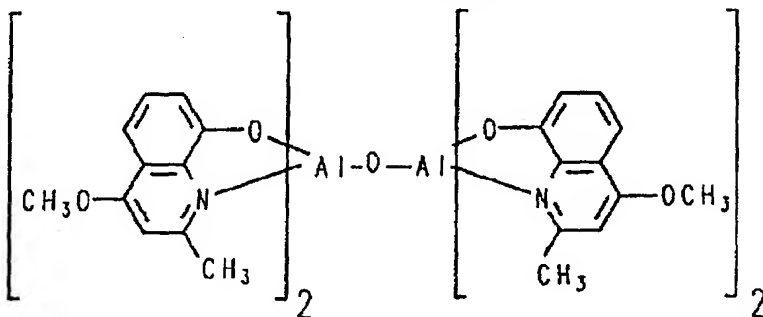


【0161】BA-4;ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラート)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラート)ア\*

\*ルミニウム(III)

【0162】

【化42】

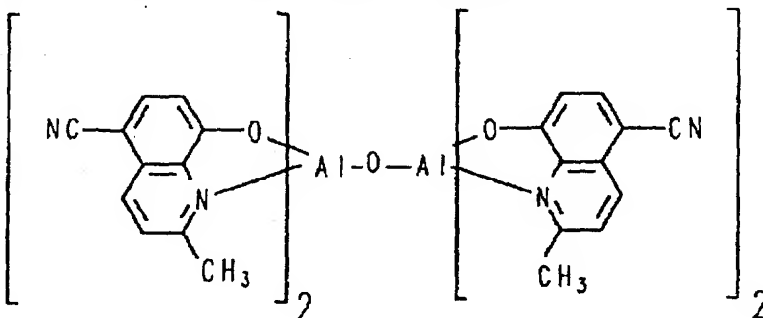


【0163】BA-5;ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラート)※

※-ト)アルミニウム(III)

【0164】

【化43】

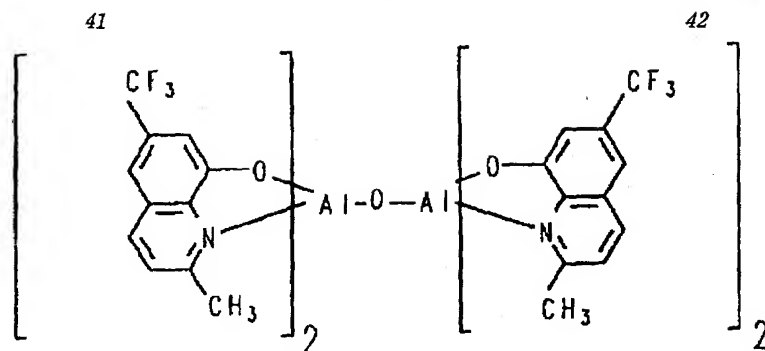


【0165】BA-6;ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム(II)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオ

ロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム(III)

【0166】

【化44】



【0167】1組の二次画素内の発光層は、式VIII～XI I の青色発光性化合物のうちのいずれか一つまたはいずれかの組合せから成ることもできる。発光層内に青色発光性化合物を単独で使用する代わりに、先に引用した米国特許第 4,769,292号明細書の教示に従い、青色発光性蛍光色素用のホストとして使用することができる。1種以上の蛍光色素と式VIII～XII のうちのいずれかを満たす1種以上の化合物との任意の青色発光性混合物を使用することができる。

【0168】本発明の一つの好ましい態様では、有機EL媒体の青色発光性部分が、ホストとしての式VIII～XI I の化合物と、ペリレンまたはベンゾピレン発色単位を含有する少なくとも1種の青色発光性蛍光色素とを含有する。これらの発色単位は、少なくとも5個の縮合炭素環式芳香環と該芳香環中に20個の炭素原子を必要とする。青色発光性を減少させることのない別の縮合環を発色単位内に含有させることはできる。一般には、20～40個の環炭素原子を含有する発色単位を使用することが好ましい。

【0169】以下の化合物は、ペリレンまたはベンゾピレン系発色単位を含有する青色蛍光色素としての使用を

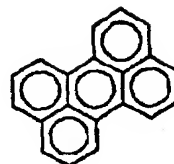
意図される例示的な化合物を示す：

【0170】

【化45】

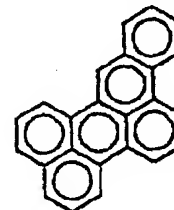
FD-1

ペリレン



FD-2

ベンゾ〔b〕ペリレン

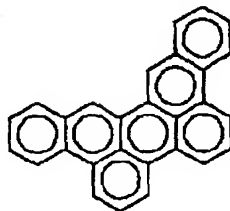


30 【0171】

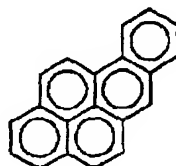
【化46】

FD-3

ジベンゾ〔f,j〕ペンタフェン



FD-4 ベンゾ〔a〕ピレン



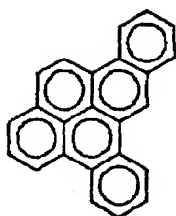
【0172】

【化47】

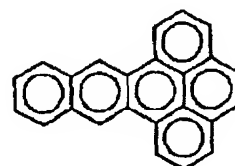
(23)

特開平5-258860

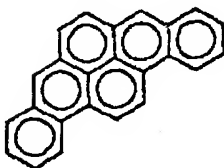
43  
FD-5 ジベンゾ [a, e] ピレン



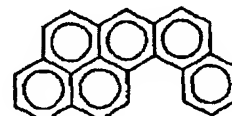
44  
\*FD-9 ジベンゾ [de, qr] ナфтаセン



FD-6 ジベンゾ [b, h] ピレン

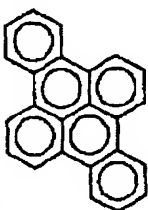


FD-10 ジベンゾ [c, Mn] クリセン

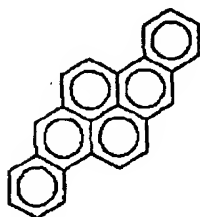


【0173】  
【化48】

FD-7 ジベンゾ [e, l] ピレン

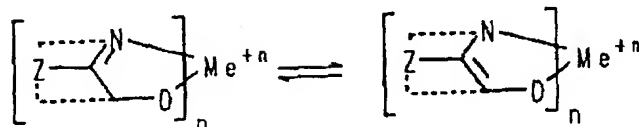


FD-8 ジベンゾ [a, h] ピレン



【0174】  
【化49】

(XII)



【0179】上式中、Meは金属を表し、nは1~3の整数であり、そしてZはオキシソル環を完成するのに必要な原子を表す。

【0180】有用なキレート化オキシソル化合物の例として、以下が挙げられる：

- CO-1 ; アルミニウムトリスオキシソル  
CO-2 ; マグネシウムビスオキシソル  
CO-3 ; ビス [ベンゾ [f] -8-キノリノラート]  
亜鉛  
CO-4 ; アルミニウムトリス (5-メチルオキシソル)



CO-5 ; インジウムトリソキシシ  
 CO-6 ; リチウムオキシシ  
 CO-7 ; ガリウムトリソ (5-クロロオキシシ)  
 CO-8 ; カルシウムビス (5-クロロオキシシ)  
 CO-9 ; ポリ [亜鉛 (II) -ビス (8-ヒドロキシ-  
 5-キノリニル) メタン]  
 CO-10 ; ジリチウムエビンドリジオン  
 CO-11 ; アルミニウムトリソ (4-メチルオキシシ)  
 CO-12 ; アルミニウムトリソ (6-トリフルオロメ  
 チルオキシシ) 。

【0181】各種の金属オキシノイドのうち最も好ましいものはアルミニウムのトリスキレートである。これらのスキレートは、3個の8-ヒドロキシキノリンと1個のアルミニウム原子とを反応させることによって生成する。特に好ましいものはアルミニウムトリソオキシシ [別名、トリソ (8-キノリノール) アルミニウム] 及びアルミニウムトリソ (5-メチルオキシシ) [別名、トリソ (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム] である。

【0182】先に述べたように、有機EL媒体の全厚は、すべての場合において、1  $\mu\text{m}$  (10,000オングストローム) 未満であり、またより典型的には5000オングストローム未満である。有機EL媒体の個々の層は、50オングストローム程度の薄さでも十分な性能を達成することができる。一般には、有機EL媒体の個々の層が100~2000オングストロームの範囲の厚さを示し、しかも有機EL媒体の全厚が少なくとも1000オングストロームであることが好ましい。

【0183】第二電極E2は、より低い (<4.0 eV) 仕事関数を示すいずれかの (アルカリ金属以外の) 金属を、単独でまたはより高い (>4.0 eV) 仕事関数を示す1種以上の金属との組合せで、用いて製作することができる。しかしながら、第二電極は、米国特許第4,885,432号明細書の教示に従い構築することが好ましい。特に好ましい構成では、第二電極は、その有機EL媒体との界面において、少なくとも50%のマグネシウムと、少なくとも0.1% (最適には少なくとも1%) の、仕事関数が4.0 eVよりも大きな金属、例えば銀またはアルミニウム、とを含有する。上述したように、有機EL媒体との界面を形成する金属を付着させた後、便利な任意の金属を付着させることによって、第二電極を厚くして、電子注入効率を低下させることなく電導度を増大させることができる。この目的で高い (>4.0 eV) 金属を使用すると、第二電極の安定性もまた増大する。

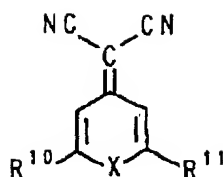
【0184】赤色及び緑色発光性の蛍光媒体は、青色光を吸収してより長波長の (例えば、緑色または赤色の) 可視光を発光することが知られている従来の有機及び無機蛍光材料の中から選択することができる。例えば、有用な緑色及び赤色発光性の蛍光媒体が、先に引用した米国特許第4,769,292号明細書に開示されている蛍光色素の中から選択することができる。しかしながら、Tangらは、蛍光色素と (上記の炭素環式芳香族化合物以外の青色発光体を形成する材料に対応する) ホスト材料とを混合することを意図し、それゆえホストと蛍光色素との間の特別なバンドギャップ及び還元電位の関係を必要としているが、本発明の配置では、蛍光色素と青色発光体は別々の層にあって光学的に結合しているので、何らかの適応性を有するエネルギー結合に対するバンドギャップの関係または還元電位の関係はどちらも不要であり、こうして有用な蛍光色素の選択幅ははるかに広い。青色光で励起されてスペクトルの緑色または赤色領域で発光できる各種の蛍光色素が知られている。より効率的な光エネルギー収集のために色素を使用して太陽光子を吸収させ、より長波長の放射線を蛍光発光させるルミネセント

ソーラーコンセントレータに用いられているものと同じ蛍光材料の蛍光媒体を形成することが特に意図される。J. S. Batchelder, A. H. Zewail及びT. Coleの "Luminescent Solar Concentrators. 2: Experimental and Theoretical Analysis of their Possible Efficiencies", Vol. 20, No. 21, Applied Optics, 1 Nov. 1981, pp. 3733-3754は、ルミネセントソーラーコンセントレータに用いられているポリ (メチルメタクリレート) 中に存在する場合の各種レーザー色素の特性について検討している。本発明の実施における蛍光材料としての使用には、スペクトルの緑色及び赤色部分で発光するレーザー色素が特に意図される。レーザー色素の特別な例が、ShaferのDye Lasers, Chapter 4, "Structure and Properties of Laser Dyes" (K. H. Drexhageによる), p. 145 et seq., Springer-Verlag, New York, 1977に記載されている。

【0185】本発明の実施における使用が特に意図される赤色発光性蛍光色素の例は、蛍光性の4-ジシアノメチレン-4H-ピラン及び4-ジシアノメチレン-4H-チオピラン (以降、これらを蛍光性ジシアノメチレンピラン及びチオピラン色素と呼ぶ) によって提供される。この種の好ましい蛍光色素は以下の式を満たす:

【0186】

【化52】



【0187】上式中、Xは酸素または硫黄を表し、 $R^{10}$ は2-(4-アミノステリル)基を表し、そして $R^{11}$ は第二の $R^{10}$ 基、アルキル基またはアリール基を表す。

【0188】Xが酸素または硫黄を表すことが最も便利ではあるが、原子番号のより大きなカルコゲンが、深色移動ではあるが、同様の応答を提供することは認識されている。アミノ基は、第一、第二または第三アミノ基であることができる。一つの特に好ましい態様では、アミノ基は、ステリルフェニル環との別の縮合環を少なくとも一つ形成することができる。例えば、ステリルフェニル環とアミノ基は、ステリルフェニル環と縮合した5員または6員環を形成することができる。アルキル基 $R^{11}$ は好ましくはフェニル基である。 $R^{10}$ と $R^{11}$ の両方が2-(4-アミノステリル)基を形成する場合、その基は同じであっても別のものであってもよいが、対称化合物の方が便利に合成される。

【0189】以下は、例示的な蛍光性ジシアノメチレンピラン及びチオピラン色素である：

FD-12；4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン

FD-13；4-(ジシアノメチレン)-2-フェニル-6-[2-(9-ユロリジル)エテニル]-4H-ピラン

FD-14；4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジ[2-(9-ユロリジル)エテニル]-4H-ピラン

FD-15；4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-(9-ユロリジル)エテニル]-4H-ピラン

FD-16；4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-(9-ユロリジル)エテニル]-4H-チオピラン

【0190】特別な例示的態様の一つにおいて、緑色蛍光性蛍光媒体は、先に引用したTangらの米国特許第4,769,292号明細書に開示されている緑色蛍光性ポリメチン系色素のいずれかを含有することができる。ポリメチン系色素には、シアニン、メロシアニン、錯シアニン及びメロシアニン(すなわち、3核、4核及び多核シアニン及びメロシアニン)、オキソノール、ヘミオキソノール、ステリル、メロステリル並びにストレプトシアニンが含まれる。核間のメチン結合が3個以上のメチン基を含有する場合には、スペクトルの緑色及び赤色部分における蛍光が促進される。内部エネルギー消散を低減し、

することが好ましい。すなわち、発色団の核を結合しているメチン発色結合とは別に、ブリッジング結合を含有することが好ましい。Tangらの米国特許第4,769,292号によって提供されたポリメチン系色素の例示の他に、従来のポリメチン系色素構造物が、Weissberger and Taylor, Special Topics of Heterocyclic Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1977, Chapter VIII; Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, New York, 1971, Chapter V; James, The Theory of the Photographic Process, 4th Ed., Macmillan, 1977, Chapter 8, and F. M. Hamer, Cyanine Dyes and Related Compounds, John Wiley and Sons, 1964に例示されている。発色核を結合している発色団が長い、典型的には少なくとも5個のメチン基を有する、ポリメチン系色素が、有用な赤色蛍光性蛍光色素である。

【0191】蛍光媒体が蛍光色素を含有する場合、便利な加工技法は、容易に塗布され且つパターン化されるバインダー、例えば感光性ポリマーと色素とを混合する方法である。色素濃度と塗布厚を制御することで、所望のレベルの青色光吸収性を付与することができる。蛍光材料は、バインダー中に溶解させても、また粒状で取り込ませてよい。後者は、無機蛍光材料を使用する場合に最も普通に行われる。蛍光層の厚さは10 $\mu$ m未満に維持することが好ましい。というのは、蛍光媒体の厚さが増加すると、隣接する画素への有意な光散乱が起こりかねないからである。同じ理由のため、蛍光媒体を有機EL媒体にできるだけ近くに配置した装置構造が好ましい。

【0192】装置100及び200は全色装置である。すなわち、これらはスペクトルの青色、緑色及び赤色部分の各々において発光する。同じ構築原理を採用して、所望の任意の多色発光性能を有する装置を構築することは明白である。発光層LU及び/または蛍光媒体に用いられている材料の選択を単に変更することによって、様々な多色発光性能が達成可能である。二つの色相のみを発光することができる装置を構築することも特に意図される。これは、各画素を、図示したような二つの二次画素へ分割する代わりに、二つの二次画素へ分割することによって達成される。例えば、各画素において、二次画素Bpまたは二次画素Gp及びRpの一方のうちのいずれかを除外することができる。従って、同じ行内で画素をアドレスしている電極素子は、三つから二つに減らされる。反対に、各画素を構成している二次画素の数を

4個、5個、6個またはさらに多数個に増加させることも可能ではあるが、好ましい実施は、全色画像形成性能を得るために必要な最少の画素数を採用することである。

【0193】本発明は、好ましい実施態様に関して記述されている。すなわち、第二電極がそれらの所望のパターンで形成されるので、その後のパターニングのためのエッチングや材料除去工程をまったく必要としない。好ましい態様ではないが、第二電極を形成する材料を有機EL媒体の上に均一に付着させた後に、従来のマスクング及びエッチング技法によってパターン化できることは認識される。この方法を採用する場合、壁107及び207は、第二電極をパターン化することがこれらの壁の唯一の機能であるため、省略することができる。

【0194】さらに、異なる発光色相を異なる二次画素領域から得ることができるように有機EL媒体をパターン化することが可能である。例えば、二次画素Gp領域において、発光層LUを効率的な緑色発光体、例えばアルミニウムトリオキシシンまたはアルミニウムトリス（5-メチルオキシシン）で形成させた場合、蛍光媒体Gを除外することができる。この変型の有機EL媒体は、Bp及びRpの二次画素領域では青色光を発し、そしてGp二次画素領域では緑色光を発する。この配置は、有機EL媒体に必要なパターニングのうちのいくつかを減少させるが、ある一部のパターニングがなお必要であるという欠点がある。しかしながら、この例は、本発明の要件を満たす構築を、有機EL媒体のパターニングを必要とする従来の構築方法と一体化することまたは組み合わせることが可能であることを例示している。

【0195】本発明のさらに別の変型では、フィルター配列を本発明の装置と併用し、その際、フィルター配列が、有機EL画像表示装置の二次画素に対応するフィルター領域を含むことが意図される。先に記述した従来のカラーフィルター配列とは違い、このフィルター配列の機能は、それが受けた光の3分の2を除去することではない。むしろ、個々のフィルター領域の機能は、発光が引きずる波長の裾の部分を単に「整える」ことである。例えば、480 nm未満のピーク波長を示す青色発光を使用する場合でも、一部の発光がスペクトルの緑色領域で起こり、さらに赤色領域に拡張することさえ起こりうる。より長い発光波長をフィルター領域で遮ることは、全発光量をほんの一部（例えば、10%未満）だけ低減させう

るが、全色画像形成のための色相改善に著しい効果を与える。同じように、フィルター領域は、スペクトルの緑色及び赤色領域に対するそれぞれ緑色及び赤色発光を整えることができる。圧倒的多数の用途については、青色、緑色及び赤色の二次画素からの発光で全色画像形成には十分であり、発光プロフィールをさらに整えることを必要としない。

【0196】

【発明の効果】本発明の少なくとも一つの実施態様の有利な特徴は、有機エレクトロルミネセント媒体またはフィルター要素のどちらも画素または二次画素パターニングする必要がまったくないということにある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第一の実施態様を示す、一部を切り取った平面図である。

【図2】図1の線2-2に沿った断面図である。

【図3】図1の線3-3に沿った断面図である。

【図4】本発明の第二の実施態様を示す、一部を切り取った平面図である。

【図5】図2の線5-5に沿った断面図である。

【図6】図2の線6-6に沿った断面図である。

【図7】有機エレクトロルミネセント媒体とその下部及び上部の電極の詳細を示す断面図である。

【符号の説明】

100、200…有機エレクトロルミネセント装置

101、201…絶縁性平面化性層

105、205…基板

107、207…壁

EL…有機エレクトロルミネセント媒体

P…画素

Bp…青色発光性二次画素

Gp…緑色発光性二次画素

Rp…赤色発光性二次画素

G…緑色発光性蛍光媒体

R…赤色発光性蛍光媒体

E1…第一電極

E2…第二電極

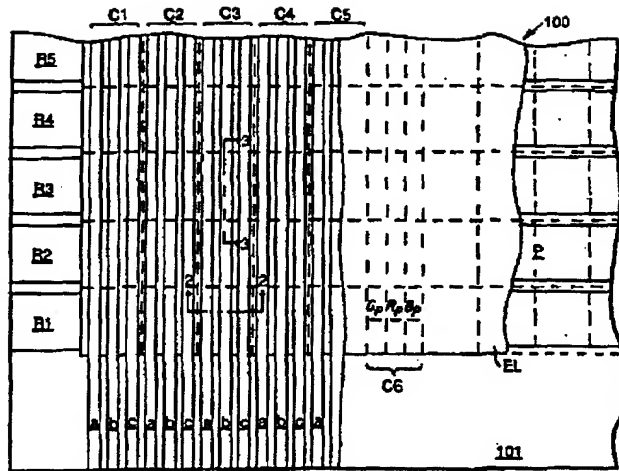
EI…電子注入層

LU…発光層

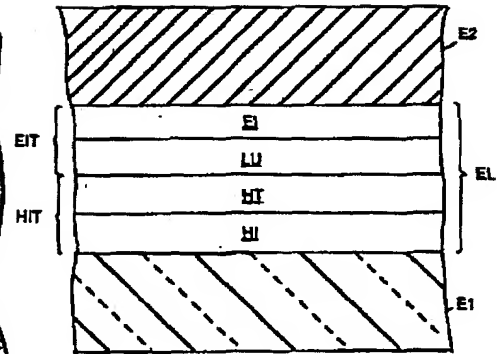
HT…正孔輸送層

HI…正孔注入層

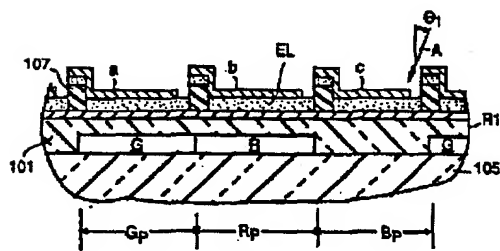
【図1】



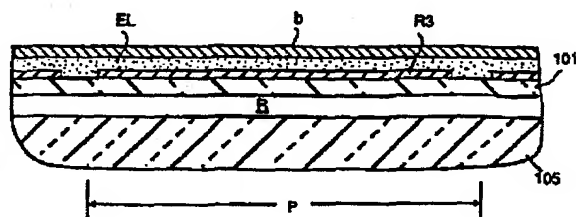
【図7】



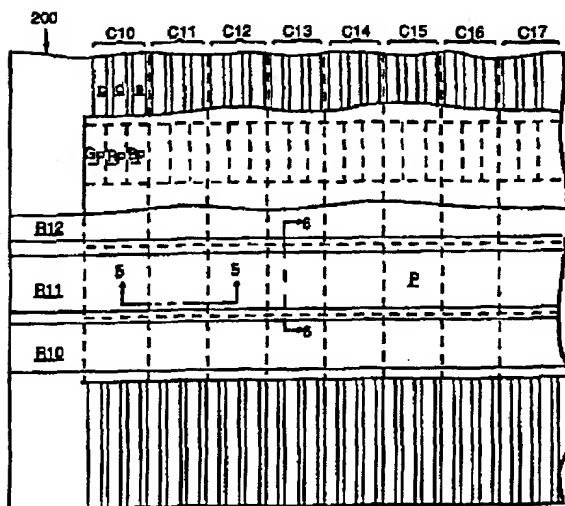
【図2】



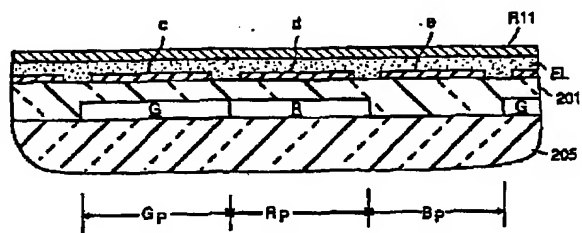
【図3】



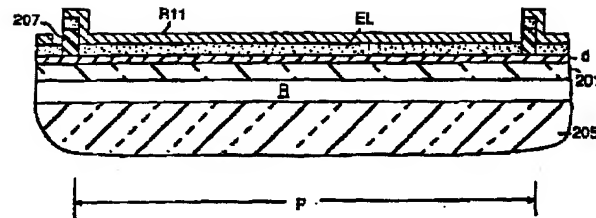
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 ジャック チェーマン チャン  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク 14580,  
 ウェブスター、フォックス ホーロー  
 1198